

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS FROM INTERNAL COMBUSTION ENGINE

Patent Number: JP8257407

Publication date: 1996-10-08

Inventor(s): TAKAMI AKIHIDE;; IWAKUNI HIDEJI;; KYOGOKU MAKOTO

Applicant(s): MAZDA MOTOR CORP

Requested Patent: ☐ JP8257407

Application Number: JP19950067611 19950327

Priority Number(s):

IPC Classification: B01J29/068; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/38; B01J23/46; B01J23/46; F01N3/28; F01N3/28

EC Classification:

Equivalents:

---

## Abstract

**PURPOSE:** To enhance an active temp. range of a catalyst and to improve heat resistance by using a crystalline silicate having mesopores as a carrier and depositing a part of a noble metal inside the mesopores.

**CONSTITUTION:** The carrier is a crystalline silicate 2 having mesopores 3 and a part of the noble metal 4 is deposited inside the mesopores of the silicate 2. In such a case, the noble metal 4 is allowed to enter easily into the mesopores 3 since the crystalline silicate 2 being the carrier has the mesopores 3. Thus, much of the noble metal 4 is carried not only on a surface of the silicate 2 but also inside each mesopore 3. On the other hand, an oxygen content is low in such a mesopore 3 as compared with the surface of the silicate full stop. Therefore, the catalytic reaction of the noble metal 4 mediated with oxygen is less apt to proceed in the mesopore 3 as compared with the surface of the silicate 2, unless the reaction temperature is made higher. Therefore, the active temp. range is allowed to shift to a high temp. side as a whole.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-257407

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/068	Z A B		B 0 1 J 29/068	Z A B A
B 0 1 D 53/86	Z A B		23/38	Z A B A
53/94			23/46	Z A B A
B 0 1 J 23/38	Z A B			3 1 1 A
23/46	Z A B		F 0 1 N 3/28	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-67611

(22) 出願日 平成7年(1995)3月27日

(71) 出願人 00003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72) 発明者 高見 明秀

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72) 発明者 岩国 秀治

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72) 発明者 京極 誠

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

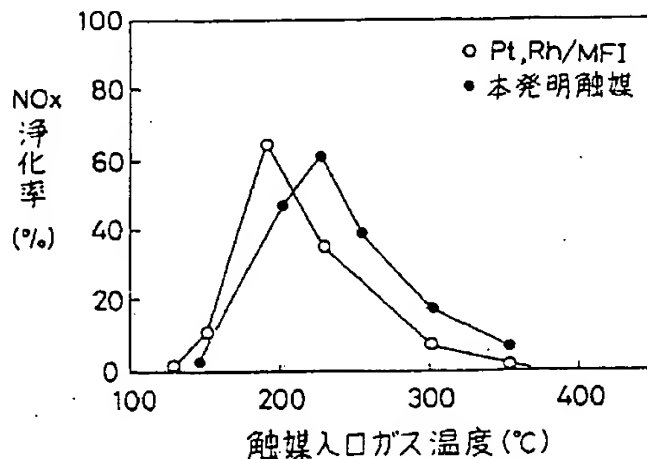
(74) 代理人 弁理士 前田 弘 (外2名)

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 結晶質のシリケートを担体とし、これに貴金属を担持させてなる排気ガス浄化用触媒を提供する。この触媒の活性温度域を高くしながら、その耐熱性の向上を図る。

【構成】 上記担体をメソポアを有する結晶質のシリケートとし、該シリケートのメソポア内に貴金属を担持させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体に貴金属を担持させてなる内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、

上記担体がメソポアを有する結晶質のシリケートであり、上記貴金属の一部が該シリケートのメソポア内に担持されていることを特徴とする内燃機関の排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、

上記メソポア径が2～20 nmであることを特徴とする 10 内燃機関の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 請求項1に記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、

上記メソポア径が2～16 nmであることを特徴とする 内燃機関の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれかに記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、上記貴金属がPtとRhであることを特徴とする内燃機関の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 請求項4に記載されている内燃機関の排 20 気ガス浄化用触媒において、

上記PtとRhとの重量比がRh/Pt=0.01～1であることを特徴とする内燃機関の排気ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は内燃機関の排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 内燃機関の排気ガスを浄化するためにそ 30 の排気通路に触媒を設けることは一般に行なわれている。従来の三元触媒ではアルミナに貴金属が担持されているが、最近ではゼオライトに貴金属を担持させてなる触媒が注目されている。ゼオライトは排気ガス中のHCを吸着する性質があり、該HCの燃焼浄化に有利であるためであり、また、該ゼオライトに貴金属が担持されていると、排気ガス中のNOxの吸着にも効果があり、該NOxの分解浄化に有利になるからである。

【0003】 しかし、従来のゼオライトに担持させた貴金属は、高温に長時間さらされるとシンタリングを起し 40 触媒活性が大きく低下する、という問題がある。

【0004】 この問題に対して、ゼオライトの細孔に該ゼオライトの骨格を形成しない多価金属酸化物を取り込んでなる担体に貴金属を担持させる、という提案がある（特開平4-222632号公報参照）。この提案は、上記多価金属酸化物によって貴金属のシンタリングを防止しようとするものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、貴金属の高温でのシンタリングを防止しながら、当該触媒の 50

活性温度域を高温側にシフトさせることにあり、より具体的なレベルでいえば、理論空燃比よりも酸素過剰な所謂リーン雰囲気において排気ガスが高温になっても、該排気ガス中のNOx（窒素酸化物）を効率良く浄化することができるようにすることにある。

【0006】 すなわち、本発明者がゼオライトにおける貴金属のシンタリング現象について種々の実験・検討を行なった結果、この現象は貴金属が主としてゼオライトの表面に担持されているためである、という知見を得た。

【0007】 具体的に説明すると、ゼオライトの細孔径は小さいものでは0.3 nm程度、大きいものでも0.8 nm程度である。この細孔径であれば理論的には細孔内に貴金属を取り込むことができるが、実際には貴金属はゼオライトの表面に主として担持され、細孔内に取り込まれている貴金属量は少ない。このことは貴金属担持ゼオライトを高温にさらすと、ゼオライトの結晶構造自体は壊れていないのにその触媒活性が大きく低下することからわかる。つまり、ゼオライトの表面に分散担持されている貴金属同士は立体障害がないから、比較的簡単にシンタリングを起し、触媒活性が低下するものである。

【0008】 一方、ゼオライトの表面に担持されている貴金属は、内燃機関がリーン空燃比で運転されると、酸素が過剰な排気ガスにさらされることになる。このため、当該触媒の場合は、この過剰な酸素によって排気ガス中のHC（炭化水素）やCO（一酸化炭素）の燃焼反応が進み易くなり、比較的低い温度で触媒活性が発現することになる。

【0009】 しかし、触媒の活性温度域が低いということは、内燃機関が高速で連続運転されると、排気ガス温度が高くなるために該排気ガスの所期の浄化が望めなくなることを意味する。もちろん、この問題に対しては、触媒の活性温度域が高い触媒金属を選択して使用することが考えられるのであるが、仮にそのような触媒金属を採用して、上記シンタリングの問題があるために、触媒が早期に劣化し、必ずしも好結果を得ることができない。

【0010】 なお、上記従来技術の公報には、大孔径のゼオライトの代表としてY型ゼオライトが記載されているが、このものでもその細孔径は最大0.74 nm程度である。

【0011】

【課題を解決するための手段及びその作用】 そこで、本発明においては、ゼオライトのような結晶質のシリケートを貴金属の担体として採用するにあたり、該シリケートの孔径を一般のゼオライトの細孔径の数倍乃至数十倍の大きさにすることによって、貴金属のシンタリングを防止するとともに、当該触媒の活性温度域を従来のゼオライトを用いた触媒よりも高温側にシフトさせるように

したものである。以下、特許請求の範囲の各請求項に係る発明について具体的に説明する。

【0012】＜請求項1に係る発明＞請求項1に係る発明は、担体に貴金属を担持させてなる内燃機関の排気ガス浄化用触媒であって、上記担体がメソポアを有する結晶質のシリケートであり、上記貴金属の一部が該シリケートのメソポア内に担持されていることを特徴とするものである。

【0013】当該発明の場合、担体である結晶質のシリケートがメソポア（径1～25 nmの中間細孔）を有するから、触媒成分としての貴金属を担持させる際に該貴金属がメソポア内に容易に入り込む。このため、シリケートの表面だけでなく、各メソポアの内面にも貴金属が表面と同様に多く担持される。一方、このようなメソポアは、シリケート表面に比べて酸素濃度が低くなる。従って、当該メソポア内では、酸素を仲立ちとする貴金属の触媒反応がシリケート表面に比べて進み難くなり、より高温にならないと当該触媒反応が進まなくなる。よって、触媒全体としてみた場合にその活性温度域が高温側にずれることになる。

【0014】また、上述の如く各メソポア内に担持された貴金属は、相隣るメソポア間の孔壁がその移動の立体障害となる。従って、当該触媒が高温にさらされた場合でも、異なるメソポアの貴金属同士がシンタリングを起すことが少なくなる。

【0015】ここに、上記結晶質のシリケートとしては、オルトケイ酸塩であっても、メタケイ酸塩であっても、あるいはゼオライトのような各種の縮合ケイ酸塩であってもよい。また、該シリケートに担持させる貴金属としては、Ptを始めとして、Rh、Ir、Pdなどを採用することができ、その種類は特に問わない。

【0016】＜請求項2に係る発明＞この発明は、上記請求項1に記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、上記メソポアの孔径を2～20 nmとしたことを特徴とする。

【0017】メソポア径が2 nm未満であれば、該ポア内に貴金属が入り難くなる。一方、メソポア径が20 nmよりも大きくなると、排気ガスが通り抜け易くなって反応場の形成が困難になる。また、分子径が比較的大きい酸素も該メソポア内に容易に入ることになって活性温度域の高温側へのシフト効果が低くなり、さらに、貴金属の移動が容易になってシンタリング防止に不利になる。

【0018】＜請求項3に係る発明＞この発明は、上記請求項1に記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、上記メソポア径を2～16 nmとしたことを特徴とする。

【0019】メソポア径がこのような範囲であれば、該メソポア内への貴金属の担持、高温側への活性温度域のシフト、触媒浄化性能の向上、貴金属のシンタリング防

止により有利になる。

【0020】＜請求項4に係る発明＞この発明は、上記請求項1乃至請求項3のいずれかに記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、上記貴金属をPt及びRhとしたことを特徴とする。

【0021】貴金属をPtとRhにするのは、前者は排気ガス中のHCの燃焼に好適であり、後者は排気ガス中のNOxの吸着に好適であるためであり、リーン雰囲気においてHCを燃焼させながらNOxを分解浄化することができる。

【0022】＜請求項5に係る発明＞この発明は、上記請求項4に記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、上記PtとRhとの重量比をRh/Pt = 0.01～1としたことを特徴とするものである。

【0023】このようなPt/Rh比であれば、HCを燃焼させながらNOxを分解させる上でより有利になる。すなわち、Rhは微量添加で効果があり、多く加えても効果はなく、多量になるとむしろ耐久性低下の原因となる。このために、本発明ではRh/Pt比の上限を1としているものである。もっとも、Rh量が少なすぎると、該Rh添加の効果が明瞭に現われず、そのために上記Rh/Pt比の下限を0.01としているものである。

【0024】

【発明の効果】請求項1に係る発明によれば、メソポアを有する結晶質のシリケートを担体とし、該シリケートのメソポア内にも貴金属を担持させたから、触媒の活性温度域を高温側にずらして排気ガス温度が高いときの排気ガス浄化率を高めることができるとともに、貴金属のシンタリングを防止して当該触媒の耐熱性を高めることができる。

【0025】請求項2に係る発明によれば、上記請求項1に記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、上記メソポアの孔径を2～20 nmとしたから、メソポア内に貴金属を担持させ、触媒の活性温度域を高めて排気ガス浄化率を向上させるとともに、貴金属のシンタリングを防止する上で有利になる。

【0026】請求項3に係る発明によれば、上記請求項1に記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、上記メソポア径を2～16 nmとしたから、触媒の活性温度域を高めて排気ガス浄化率を向上させながら、貴金属のシンタリングを防止する上でさらに有利になる。

【0027】請求項4に係る発明によれば、上記請求項1乃至請求項3のいずれかに記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒において、上記貴金属をPt及びRhとしたから、リーン雰囲気においてHCを燃焼させながらNOxを分解浄化することができる。

【0028】請求項5に係る発明によれば、上記請求項4に記載されている内燃機関の排気ガス浄化用触媒にお

いて、上記PtとRhとの重量比を $Rh/Pt=0.01\sim1$ としたから、リーン雰囲気においてHCを燃焼させながら $NO_x$ を分解させる上でさらに有利になる。

#### 【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0030】＜触媒の構造＞図1には本発明の排気ガス浄化用触媒1が示されている。該触媒1において、2は耐熱性を有する結晶質のシリケートであり、多数のメソポア3を有する。そして、このシリケート2にはその表面だけでなく、メソポア3の内面にも触媒成分としての貴金属4が担持されている。従って、各メソポア3の貴金属4は孔壁5によって隔てられている。

#### 【0031】＜触媒の調製＞

ー本発明例ー

水熱合成法によってメソポアを有するメソポアシリケート粉末( $SiO_2$ のポーラス材料であり、 $NaHSiO_3$ 、 $Si_2O_3$ で表わすことができる)を合成した。該メソポアシリケートのメソポア径の調整は、有機塩基をテンプレート(鋳型)として用いることによって行なった。

【0032】すなわち、コロイダルシリカとテトラジシルトリメチルアンモニウムブロミド(鋳型材)とイオン交換水とを混合し、室温で十分に(3時間)攪拌する。このとき、 $NaOH$ を添加し $pH$ が9~11となるように調整する。こうして得られた溶液をオートクレーブに入れ、120℃に加熱した状態を14~20時間保持する。この処理によってメソポアシリケートが合成されるので、遠心分離によって溶媒と粉末(メソポアシリケート)とを分離した後、イオン交換水で十分に洗浄する。そして、得られた粉末を400℃で焼成することによって、目的とするメソポアシリケートを得る。なお、必要とするメソポア径の大きさによって上記コロイダルシリカに加える鋳型材の種類と量、さらには水熱合成の条件を変えることになる。

【0033】次に硝酸白金-Pソルト溶液(ジニトロジアミン白金(II)硝酸酸性水溶液)と硝酸ロジウム水溶液とを混合し、該混合水溶液と上記メソポアシリケート粉末とを混合し、スプレードライ法によって該メソポアシリケート粉末にPtとRhとを担持させた。そうして、得られた触媒粉末を直径1inch(インチ)のコア形状のコーゼライト製ハニカム状モノリス担体にウォッシュコートすることによって、目的とする排気ガス浄化用触媒を得た。

【0034】上記排気ガス浄化用触媒において、モノリス担体は400セル/inch<sup>2</sup>のものであり、ウォッシュコート量はハニカム担体の30wt%とし、PtとRhとを合わせた量は4.5g/L(ハニカム担体1L当たり4.5g)、その比が $Pt/Rh=75/1$ となるようにした。

#### 【0035】ー比較例ー

アルミナ、MFI(ZSM-5)、モルデナイト及びFAU(フォージャサイト)の各粉末を準備し、これらに上記本発明例と同様にしてPt及びRhを担持させ、得られた触媒粉末を同様のモノリス担体にウォッシュコートによって担持させた。ウォッシュコート液並びにPt、Rhの量と比については本発明例と同じにした。

#### 【0036】＜触媒の評価＞

ー比表面積についてー

上記本発明例及び比較例の各触媒粉末について、そのフレッシュ時(未使用時)の比表面積と、熱処理(触媒に大気中において900℃×50時間の熱処理を施した)後の比表面積を測定したところ、図2に示す結果が得られた。

【0037】同図から、メソポアシリケートを用いた本発明触媒は、他の触媒に比べて比表面積が大きく触媒として有利であること、熱処理による比表面積の低下が少ないから耐熱性に優れていることがわかる。

【0038】本発明触媒の比表面積が比較例のそれよりも大きいのは、比較例の場合は貴金属(Pt及びRh)によってその細孔が塞がれているのに対し、本発明触媒の場合は、そのメソポアがほとんど閉塞されていないためであると考えられる。また、本発明例触媒の耐熱性が高いのは、各メソポア内に担持されている貴金属のシタリングをほとんど生じないためであると考えられる。

【0039】ー触媒活性及び活性温度域についてー

上記メソポアシリケート(メソポア径8nm)を用いた本発明触媒と、上記MFIを用いた比較例の触媒(Pt、Rh/MFI)とについて、固定床流通式反応評価装置を用いて $NO_x$ 浄化率の温度特性を同じ条件で調べた。

【0040】すなわち、上記モノリス担体に触媒粉末をウォッシュコートしてなる各触媒を上記評価装置に取付け、ヒータで予熱した評価ガスを該触媒に通し $NO_x$ 浄化率を調べた。評価ガス組成は次の通りであり、ガス速度は $SV=55000\text{ hr}^{-1}$ とした。結果は図3に示されている。

【0041】(評価ガス組成)

HC: 4000ppmC,  $NO_x$ : 250ppm,  $CO$ : 0.15%,  $H_2$ : 650ppm,  $O_2$ : 7%,  $C_2H_6$ : 10%, 残部 $N_2$

【0042】図3によれば、本発明触媒と比較例とでは、 $NO_x$ 浄化率のピーク値自体には大差がないものの、本発明触媒の場合は、活性温度域が比較例のものよりも高温側に数十度ずれている。これは、本発明触媒ではメソポア内の酸素濃度が比較例のものよりも低く、より高温にならないと触媒活性を発現しない結果であると考えられる。

【0043】ーメソポア径と $NO_x$ 浄化率・活性温度域のシフト量との関係ー

50 上記本発明触媒について、そのメソポアシリケートのメ

ソポア径が異なるものを調製し、メソポア径が $\text{NO}_x$ 浄化率及び活性温度域の高温側へのシフト量に及ぼす影響を調べた。結果は図4に示されている。

【0044】同図によれば、 $\text{NO}_x$ 浄化率と活性温度域の高温側へのシフト量とは、メソポア径の変化に関して略同様の傾向を示している。すなわち、メソポア径8nm前後で $\text{NO}_x$ 浄化率及び活性温度域の高温側へのシフト量は最も高い値を示し、それよりもメソポア径が大きくなる場合も小さくなる場合もそれらの値は低下している。

【0045】同図の結果から、メソポア径が2～20nmの範囲にあれば、所期の効果を得ることができること、2～16nmの範囲が良いこと、特に40～120nmの範囲が良いことがわかる。

【0046】—PtとRhとの重量比について—担体として上記メソポアシリケート（メソポア径8nm）を用い、貴金属活性種としてのPtとRhとの成分比（重量比）を種々に変えた触媒を調製した。これらの触媒ではPtとRhとの総量は3g/Lとなるようにした。モノリス担体は400セル/inch<sup>2</sup>のハニカムであり、ウォッシュコート量はハニカム担体の35wt%とした。これらの触媒の比表面積には大きな違いはない。そこで、これらの触媒について、大気中で900℃×5\*

\* 0時間の加熱処理を施した後、 $\text{NO}_x$ 浄化率を測定した。結果は図5に示されている。

【0047】同図によれば、上記PtとRhとの重量比が $\text{Rh}/\text{Pt}=0.01\sim1$ において高い $\text{NO}_x$ 浄化率が得られること、 $\text{Rh}/\text{Pt}=0.01\sim0.2$ がより好ましいことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒構造の概略を示す断面図

【図2】本発明例及び比較例の各触媒についてフレッシュ時と熱処理後のBET比表面積を比較したグラフ図

【図3】本発明触媒（メソポアシリケート担体）及び比較例触媒（MFI担体）の $\text{NO}_x$ 浄化率の温度特性を示すグラフ図

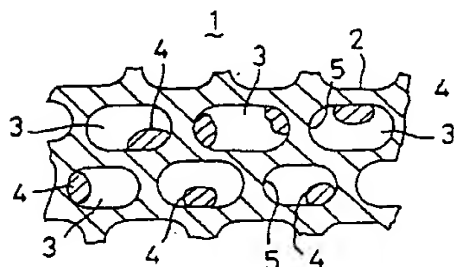
【図4】メソポア径と $\text{NO}_x$ 浄化率・活性温度域のシフト量との関係を示すグラフ図

【図5】Pt/Rh比が $\text{NO}_x$ 浄化率に及ぼす影響を示すグラフ図

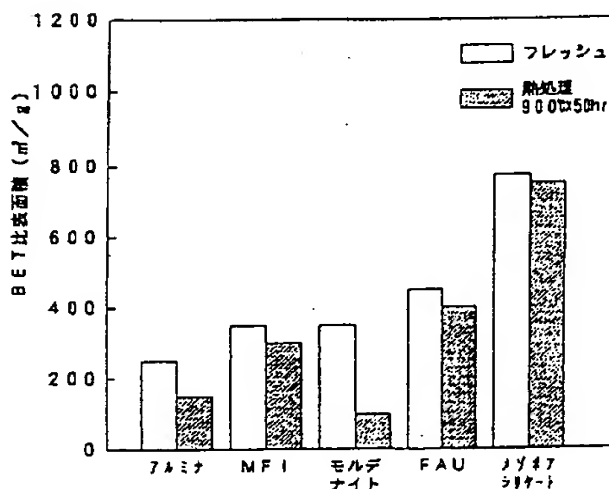
【符号の説明】

- 1 排気ガス浄化用触媒
- 2 メソポアシリケート
- 3 メソポア
- 4 貴金属
- 5 孔壁

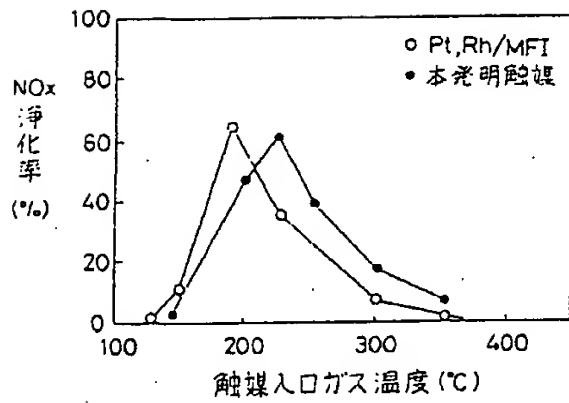
【図1】



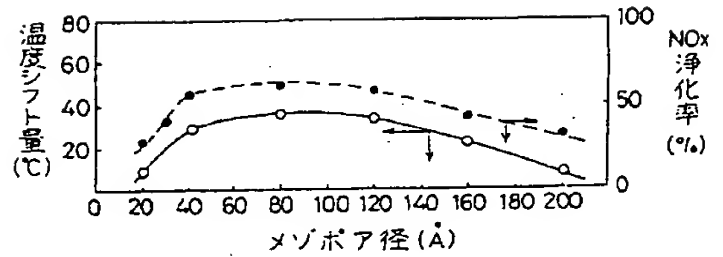
【図2】



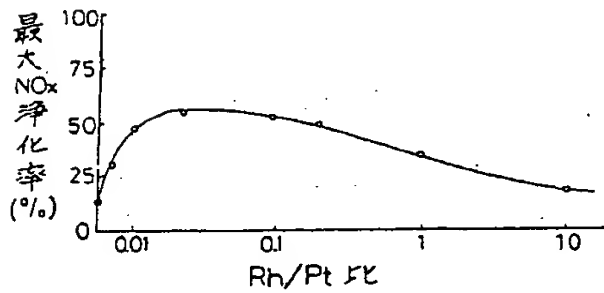
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 0 1 J 23/46

F 0 1 N 3/28

識別記号

3 1 1

Z A B

3 0 1

庁内整理番号

F I

F 0 1 N 3/28

B 0 1 D 53/36

技術表示箇所

3 0 1 P

Z A B

1 0 2 B

1 0 2 H